

알칼리 공용매 팽윤처리 시 알칼리 농도가 SwBKP 섬유 특성에 미치는 영향

서지혜 · 최경화^{†1} · 조병욱[†]

접수일(2016년 5월 23일), 수정일(2016년 6월 13일), 채택일(2016년 6월 15일)

Effects of Alkali Concentration on Fiber Characteristics of SwBKP during Alkali Treatment in Cosolvent System

Ji-Hye Seo, Kyoung-Hwa Choi^{†1} and Byoung-Uk Cho[†]

Received May 23, 2016; Received in revised form June 13, 2016; Accepted June 15, 2016

ABSTRACT

Various mechanical and chemical pretreatment methods including alkali treatment, pre-beating, enzyme treatment and oxidation treatment have been used to reduce the production energy of the microfibrillated cellulose (MFC). Among them, alkali swelling can be helpful to reduce the energy consumption because the internal bonding between fibrils could be weakened. In this study, dimethyl sulfoxide (DMSO) was used as a cosolvent to improve alkali pretreatment efficiency and the effects of NaOH concentration during NaOH-DMSO swelling on changes in fiber characteristics of softwood bleached kraft pulp (SwBKP) were elucidated. For alkali treatment in H₂O-DMSO solvents, fiber length were decreased with increasing NaOH concentration while fiber width, curl and WRV were increased. WRV began to increase at 8% NaOH solution. In addition, above 8% concentration of NaOH, crystalline structure of pulp fibers converted from cellulose II to cellulose III by DMSO cosolvent. Comparing the previous results with this study, it was shown that DMSO cosolvent could promote swelling of pulp fibers and thus reduce NaOH concentration for the maximum swelling of fibers.

Keywords: Alkali swelling, cosolvent, DMSO, fiber characteristics, crystallinity

• 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chunchon, 24341, Republic of Korea)

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chunchon, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bucho@kangwon.ac.kr

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr

1. 서론

석유자원은 매장량이 한정되어 있을 뿐만 아니라 다양한 유해 물질을 발생시켜 환경문제를 유발하는 주요 원인 물질로, 친환경적 대체물질로서 바이오 물질을 이용하는 다양한 시도가 이루어지고 있다. 식물 세포벽의 주 성분 중 하나인 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 바이오 물질로 글루코오스가 β-1,4-글리코시드 결합을 하고 있는 천연고분자 물질이며, 결정영역과 비결정영역으로 이루어져 있어 강도, 유연성, 반응성의 특성을 모두 갖는다.¹⁾ 셀룰로오스 섬유는 수산기가 존재하여 많은 수소결합을 쉽게 형성할 수 있으며, 셀룰로오스 섬유의 크기가 더 작아질수록 비표면적의 증가로 단위 면적당 더 많은 수소결합을 할 수 있다.²⁾ 최근 목재 섬유를 마이크로피브릴 단위로 해섬시켜 직경 100 nm 이하의 나노섬유로 제조하는 것이 가능해졌으며, 이와 같은 나노셀룰로오스는 그 제법에 따라 마이크로피브릴 셀룰로오스(microfibrillated cellulose, MFC), 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystals, CNC), 박테리아 나노셀룰로오스(bacterial nanocellulose, BNC)로 구분된다. 이들 중 리파이닝, 고압의 호모지나이저나 그라인더 등의 강한 기계적인 처리에 의해 해섬된 것을 마이크로피브릴 셀룰로오스(microfibrillated cellulose, MFC)라 한다.^{3,4)} 이와 같은 MFC는 기계적 처리 시 많은 에너지가 소모되는 단점을 가지고 있어 알칼리처리, 산화처리, 효소처리, 고해처리 등의 다양한 전처리를 통해 생산 에너지를 감소하려는 연구가 진행되어 왔다.⁵⁻⁸⁾

알칼리 처리는 섬유 팽윤을 일으켜 섬유벽에 물이 침투하여 섬유벽 두께는 두꺼워 지고, 셀룰로오스 피브릴 사이의 내부결합력을 약하게 만들기 때문에 섬유의 기계적 처리 시 에너지 소비를 줄이는데 도움이 된다. 알칼리 처리에 의한 셀룰로오스 섬유의 팽윤처리에 대한 연구는 오랜 시간 동안 많은 연구가 진행되어져 왔는데 단순한 물 용매에서의 NaOH에 의한 팽윤처리 외에도 urea, thiourea, NMMO, ZnO 등의 용매를 공용매로 혼합 사용한 팽윤처리가 시도되었으며, 이와 같은 공용매 처리는 알칼리에 의한 섬유의 팽윤성을 증가시킨다고 보고된 바 있다.^{9,10)} 따라서 MFC 제조 시 에너지 소비율을 줄이기 위한 알칼리 전처리 효율을 개선하기 위해 공용매를 적용하는 것이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 MFC 제조를 위한 알칼리 처리 시 공용매를 적용한 사례는 연구된 바 없다.

본 연구에서는 MFC 제조 시 에너지 소비율을 감소시키기 위한 알칼리 팽윤 전처리 효율 개선 연구의 일환으로 공용매 처리가 침엽수 표백크라프트 펄프(softwood bleached kraft pulp, SwBKP)의 알칼리 팽윤 특성에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위해 공용매로 디메틸설폭사이드((CH₃)₂SO, Daejung, Korea)를 사용하였으며, 물과 공용매 혼합 비율은 50 : 50으로 조절하였다. 또한 수산화나트륨(NaOH) 농도를 0-13%로 조절하여 H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시, 수산화나트륨 농도가 침엽수 표백 크라프트펄프의 형태학적 특성(섬유폭, 섬유장, 섬유컬 등) 및 WRV(water retention value), 결정화도에 미치는 영향을 분석, 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 펄프

본 연구에서는 국내 S사에서 분양받은 캐나다산 소나무 침엽수 표백 크라프트펄프(softwood bleached kraft pulp, SwBKP)를 공시재료로 사용하였으며, L&W Fiber Tester(Lorentzen & Wettre, Sweden)를 이용하여 펄프 특성을 분석한 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Dimensional characteristics of pulp fibers

Pulp	Coarseness (μg/m)	Fiber length ¹⁾ (mm)	Fiber width (μm)
SwBKP	248.35	2.27	31.40

¹⁾Average fiber length (length-weighted, Lw).

2.1.2 알칼리 팽윤제 및 공용매

알칼리 팽윤처리를 위한 팽윤제로 수산화나트륨(NaOH, Daejung, Korea)을 사용하였으며, 공용매로 디메틸설폭사이드((CH₃)₂SO, Daejung, Korea)를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 시약은 모두 분석용 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 알칼리 팽윤처리

DMSO 공용매를 이용한 SwBKP의 알칼리 팽윤처리

Table 2. Process and condition of the alkali swelling treatment with sodium hydroxide

Conditions	Co-solvent ratio (H ₂ O : DMSO)	NaOH solution concentration (wt, %)
Alkali solutions	50 : 50	0
		4
		8
		13
Control: Non-swelling (Disintegration only)		
Pulp concentration (%)	5	
Reaction time (min)	60	
Temperature (°C)	23 (at room temperature)	

공정은 다음 Table 2에서 보는 조건과 같이 실시하였다. H₂O-DMSO 용매에서 알칼리 농도가 섬유의 팽윤 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해, 증류수와 DMSO를 50 : 50으로 혼합한 용매에 알칼리 농도를 0-13%로 조절하고, 펄프 섬유를 팽윤처리 하였다.

2.2.2 섬유의 형태학적 특성 분석

L&W Fiber Tester(Lorentzen & Wettre, Sweden)를 이용하여 섬유폭, 섬유장, 섬유굵 등의 형태학적 특성을 분석하였다.

2.2.3 섬유의 이미지 분석

H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리된 SwBKP 섬유의 형태 변화를 관찰하기 위해 광학현미경(GX51, Olympus, Japan)을 사용하였으며, 광학현미경 분석 전, 각 펄프 시료는 acetocarmine 용액으로 염색하였다.

2.2.4 WRV(water retention value) 분석

Tappi useful method 256과 Yiannos¹¹⁾의 연구 등을 참고하여 펄프 섬유의 WRV 변화를 분석하였다. WRV 분석을 위해 펄프 시료를 2 g 정량한 후 250 mL 광구 병에 넣고 증류수 100 mL를 첨가하여 20분간 팽윤시킨 후, 글라스 필터(1G2)를 이용하여 펄프 슬러리를 여과시켜 주었다. 글라스 필터 내 펄프 패드를 원심분리기에 넣고 1250 G로 40분간 원심 분리시킨 후, 105°C의 건조기에서 12시간 동안 건조시켜 주었으며, 건조 전후 펄프 패드의 중량을 측정하여 다음 Eq. 1에 의해 WRV 값을 계산하였다.

$$WRV(g/g) = \frac{A - B}{B} \quad [1]$$

여기서, A: 펄프 패드 건조 전 무게,
B: 펄프 패드 건조 후 무게.

2.2.5 펄프 섬유의 결정구조 분석

펄프 섬유의 결정구조 분석을 위해 시트 상태의 시험편을 제조한 후, 고분해능 X선 회절 분석장비(X'pert-PRO MPD, PANalytical, Netherland)를 이용하여 각 시료의 XRD 분석을 실시하였다. 또한 Segal 법¹²⁾에 따라 Eq. 2에 의해 상대 결정화도를 계산하였다.

$$CI(\%) = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} \times 100 \quad [2]$$

여기서, I₂₀₀: (200)의 회절강도 (2θ = 22.7°)

I_{AM}: 비결정부분의 회절강도 (2θ = 18°).

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유의 형태학적 특성 변화

3.1.1 섬유폭 및 섬유장

H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도에 따른 섬유폭 및 섬유장 변화를 Figs. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤처리 시 섬유폭이 증가되었으

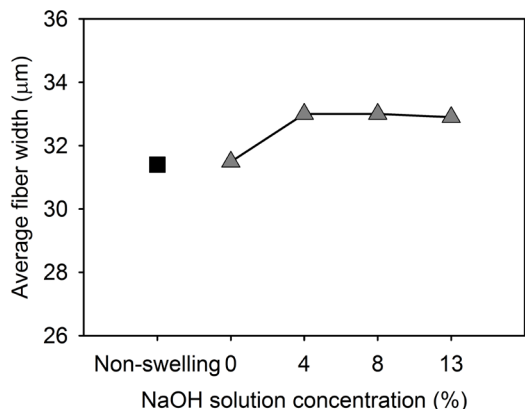


Fig. 1. Effect of NaOH concentration on average fiber width in the H₂O-DMSO system.

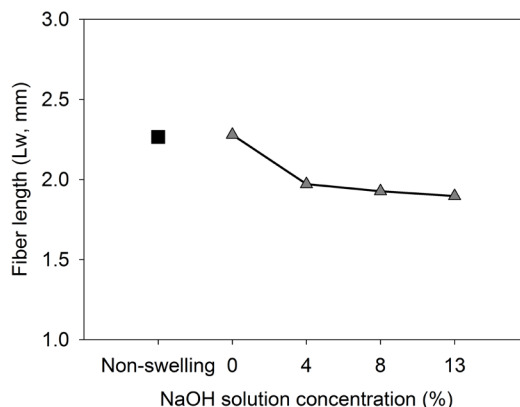


Fig. 2. Effect of NaOH concentration on average fiber length in the H₂O-DMSO system.

며, 알칼리 처리 농도에 따른 차이는 발생되지 않았다. 일반적인 수산화나트륨 용액 내에서 셀룰로오스 섬유의 최대 팽윤 농도는 13%라고 알려져 있으며, 공용매 없이 물 용매에서 4-18%로 수산화나트륨 농도를 달리하여 알칼리 팽윤 처리한 이전 연구¹³⁾에서도 13%에서의 섬유폭 증가율이 가장 높았다. 그러나 H₂O-DMSO를 50 : 50 비율로 혼합하여 알칼리 팽윤 처리 시 섬유폭 변화의 임계 농도는 13%보다 저농도 조건인 4%였다.

H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 섬유장의 변화는 섬유폭의 경우와 유사하게 나타났다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 알칼리 처리에 의해 섬유장이 감소되었는데 알칼리 농도에 따른 변화는 거의 관찰되지 않았다. 이러한 결과들로 볼 때 DMSO 공용매가 알칼리 팽윤처리에 의한 섬유장 및 섬유폭 등의 변화를 촉진시키는 것으로 판단된다.

3.1.2 섬유컬

Fig. 3은 H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도 변화에 따른 SwBKP 섬유의 컬 변화를 보여준다. H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리에 의해 섬유컬이 증가되었다. 알칼리 농도 4%에서 섬유컬이 가장 높았으며 이후 수산화나트륨 농도가 증가할수록 컬이 다소 감소하였다. H₂O-DMSO 공용매 내에서의 4% 수산화나트륨 처리에 의한 섬유컬의 증가폭은 공용매 없이 물 용매에서 4% 수산화나트륨으로 알칼리

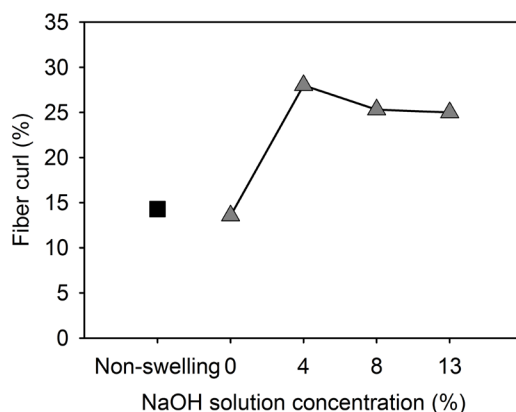


Fig. 3. Effect of NaOH concentration on fiber curl in the H₂O-DMSO system.

팽윤 처리한 이전 연구¹³⁾에서의 섬유컬 증가율보다 높게 나타나 공용매가 알칼리 처리에 의한 섬유컬 증가 경향을 증가시키는 것으로 나타났다.

3.2 섬유 형태 관찰

H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도 변화에 따른 섬유의 형태적 특성 변화를 분석하기 위해 광학 현미경을 분석한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 H₂O-DMSO 공용매 내에서의 알칼리 처리에 의해 섬유컬이 발생된 것으로 관찰되었으며, 특히 4%에서의 섬유컬 발생이 가장 두드러져 L&W Fiber Tester 분석 결과와 일치하였다.

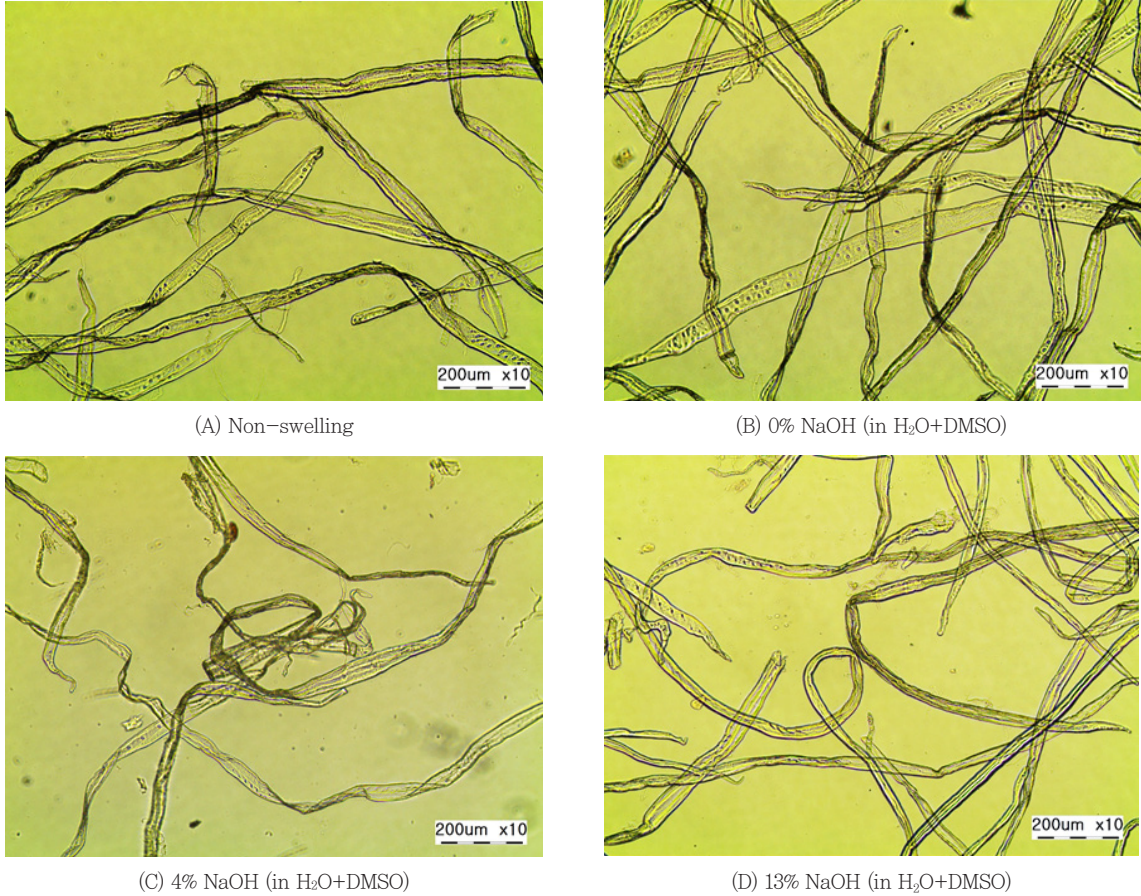


Fig. 4. Microscopic images of SwBKP fibers during alkali swelling treatment in H₂O-DMSO cosolvent system.

3.3 알칼리-공용매 팽윤 처리에 의한 WRV 변화

H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도 변화에 따른 섬유의 WRV를 분석한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 8% 이상의 수산화나트륨 처리에 의해 섬유의 WRV가 증가되었으며 알칼리 농도가 높을수록 WRV의 증가폭도 높게 나타났다. H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도 변화에 따른 섬유의 WRV는 공용매 없이 물 용매에서 알칼리 처리한 섬유의 WRV 증가치¹³⁾와 유사하게 나타나 공용매 적용에 따른 WRV 값의 변화는 나타나지 않았다. 즉 공용매 내에서의 알칼리 처리에 의한 셀룰로오스 섬유의 형태학적 변화가 촉진되는 것과 달리 WRV값에는 변화가 발생되지 않았는데 추후 이에 대한 원인 분

석이 요구된다.

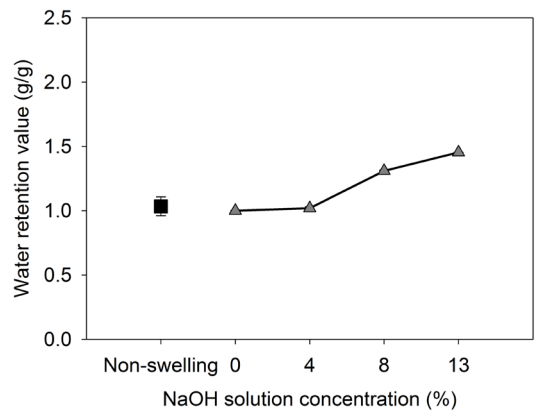


Fig. 5. Effect of NaOH concentration on WRV of pulp in the H₂O-DMSO system.

3.4 섬유의 결정 구조 변화

H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도 변화에 따른 셀룰로오스 섬유의 결정구조 및 결정화도를 분석한 결과는 Figs. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 각 섬유의 XRD 스펙트럼을 분석한 결과, H₂O-DMSO 공용매 내에서의 알칼리 팽윤 처리에 의해 셀룰로오스의 결정구조가 변화되었다. 공용매 없이 물 용매에서 0-18%로 알칼리 팽윤처리 한 이전 연구에서는 수산화나트륨 농도 13% 이상에서 결정구조가 cellulose I에서 cellulose II로 전환되었다.¹³⁾ 반면 H₂O-DMSO 공용매 내에서의 알칼리 팽윤 처리에 의한 경우, 8% 이상의 수산화나트륨 처리에 의해 셀룰로오스의 결정구조가 셀룰로오스 I에서 셀룰로오스 II와 III의 구조가 혼재된 패턴으로 변화되는 것으로 나타났다. 즉 공용매 처리가 알칼리 팽윤처리에 의한 셀룰로오스의 결정구조 변화에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 팽윤 처리 시 수산화나트륨 농도 변화에 따른 결정화도를 Segal 법¹²⁾에 의거하여 계산한 결과이다. 공용매 없이 물 용매에서 알칼리 팽윤 처리한 이전 연구¹³⁾에서 알칼리 처리에 의해 결정화도가 감소되었는데, H₂O-DMSO 공용매 내에서의 알칼리 처리한 경우에도 역시 알칼리 처리에 의해 결정화도가 감소되었다. 반면 공용매 없이 물 용매에서 수산화나트륨 농도를 달리하여 알칼리 팽윤 처리한 이전 연구¹³⁾에서 결정화도 변화의 임계농도가 13%였던 것에 반해 공용매를 사용한 경우에는 결정화도 변화의 임계

농도가 4%로 DMSO 공용매 처리에 의해 결정화도 변화가 촉진되는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 MFC 제조 시 에너지 소비율을 감소시키기 위한 알칼리 팽윤 전처리 효율 개선 연구의 일환으로 DMSO 공용매 처리가 SwBKP 섬유의 알칼리 팽윤 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 분석결과, 공용매 처리시 알칼리 처리에 의한 섬유의 팽윤처리 효율을 촉진시키는 것으로 나타났다. 즉 이전 연구¹³⁾에서 공용매 없이 물 용매에서 알칼리 처리한 경우 섬유의 팽윤 특성 변화의 임계농도(최대 팽윤 농도)가 13%였던 반면 H₂O-DMSO 공용매 내에서 알칼리 처리 시의 섬유의 알칼리 팽윤특성 변화의 임계농도는 4-8%로 보다 낮은 수산화나트륨 농도 처리에 의해 섬유의 최대 팽윤이 발생하는 것으로 나타났다. 특히 DMSO 공용매 처리 시 섬유의 결정구조 변화가 물 용매에서의 알칼리 처리 시와 다른 것으로 나타나 추후 이에 대한 추가 연구를 진행할 계획이다.

사 사

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업임 (No. C1012515-01-01).

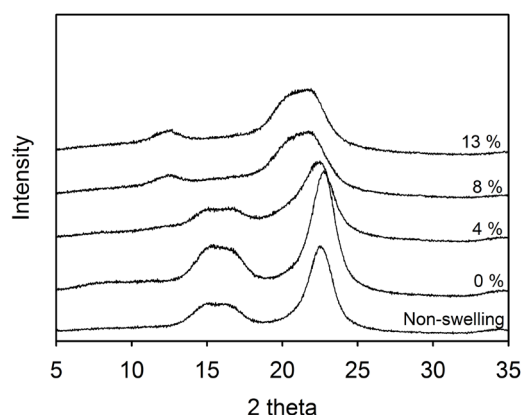


Fig. 6. Effect of NaOH concentration on the XRD spectra of pulp fibers in the H₂O-DMSO system.

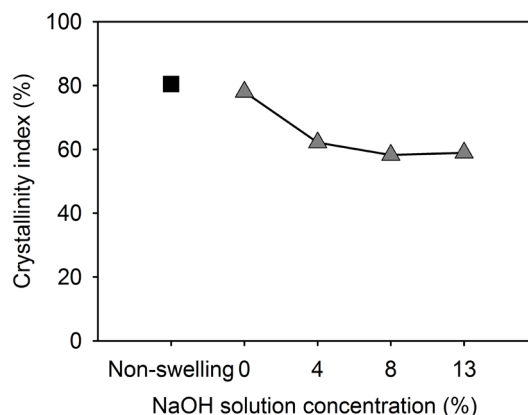


Fig. 7. Effect of NaOH concentration on the crystallinity index of pulp fibers in the H₂O-DMSO system.

Literature Cited

1. Zhou, C., and Wu, Q., Recent development in applications of cellulose nanocrystals for advanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies, In *Nanotechnology and Nanomaterials: Nanocrystals-Synthesis, Characterization and Application*, InTech, Rijeka, Croatia, pp. 103-120(2012).
2. Zhu, H., Zhu, S., Jia, Z., Parvinian, S., Li, Y., Vaaland, O., Hu, L., and Li, T., Anomalous scaling law of strength and toughness of cellulose nanopaper, *Proceedings of the National Academy of Science* 112(29): 8971-8976(2015).
3. Taniguchi, T., and Okamura, K., New films produced from microfibrillated natural fibres, *Polymer International* 47(3): 291-294(1998).
4. Cho, M. J., and Park, B. D., Current research on nanocellulose-reinforced nanocomposites, *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 38(6): 587-601(2010).
5. Ankerfors, M., Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and key properties, TRITA-CHE Report, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, p. 38 (2012).
6. Loranger, E., Piche, A. O., and Daneault, C., Influence of high-shear dispersion on the production of cellulose nanofibres by ultrasound-assisted TEMPO oxidation of kraft pulp, *Nanomaterials* 2(3): 286-297(2012).
7. Siddiqui, N., Mills, R. H., Gardner, K. K., and Bousfield, D., Production and characterization of cellulose nano-fibres from wood pulp, *Journal of Adhesion Science and Technology* 25(6-7): 709-721(2011).
8. Siró, I., and Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, *Cellulose* 17(3): 459-474(2010).
9. Cuissinat, C., and Navard, P., Swelling and dissolution of cellulose part II: Free floating cotton and wood fibres in NaOH-water-additives systems, In: *Macromolecular symposia*, WILEY VCH Verlag, Germany, pp. 19-30 (2006).
10. Zhang, S., Wang, W. C., Li, F. X., and Yu, J. Y., Swelling and dissolution of cellulose in NaOH aqueous solvent systems, *Cellulose Chemistry and Technology* 47: 671-679(2013).
11. Yiannos, P. N., Swellability of pulps determined by isopropanol retention, *Tappi Journal*, 48(9): 494-496(1965).
12. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E. Jr., and Conrad, C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Textile Research Journal* 29(10): 786-794(1959).
13. Choi, K.-H., Kim, A. R., and Cho, B.-U., Effects of alkali swelling and beating treatments on properties of kraft pulp fibers, *BioResources* 11(2): 3769-3782(2016).